

## CeX(X=S, Se, Te)の電子構造

著者	中山 昌彦
号	46
学位授与番号	1977
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/39004">http://hdl.handle.net/10097/39004</a>

氏 名・（本 籍）	なか やま まさ ひこ 中 山 昌 彦
学 位 の 種 類	博 士（理 学）
学 位 記 番 号	理 博 第 1 9 7 7 号
学位授与年月日	平 成 14 年 9 月 18 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科，専 攻	東北大学大学院理学研究科（博士課程）物理学専攻
学 位 論 文 題 目	CeX(X=S,Se,Te)の電子構造
論 文 審 査 委 員	（主査） 教 授 上 村 孝 教 授 倉 本 義 夫，青 木 晴 善 教 授 高 橋 隆 助教授 落 合 明

## 論 文 目 次

Ceを含む化合物では、近藤効果とRKKY相互作用の競合により重い電子の形成や異方的超伝導などの特異な物性が発現する。このような異常な性質を示すCe化合物は“重い電子系Ce化合物”と呼ばれこれまでに盛んに研究が行なわれてきた。しかし、磁気秩序を示す重い電子系Ce化合物においては、近藤効果とRKKY相互作用の特性温度である $T_K$ と $T_{RKKY}$ の変化が磁性に与える影響や、電子構造の変化が $T_K$ および $T_{RKKY}$ にどのような影響を及ぼすかについて詳細は明らかになっていない。このような問題点を明らかにするためには、より単純な結晶構造をもつ典型物質の物性を詳細に研究することが必要であると考えられる。そこで本研究では様々なCe化合物の中からNaCl型の結晶構造をもつCeX (X=S,Se,Te) に注目した。CeXは、電気抵抗が温度の降下に伴い $-\ln T$ 依存性をもって上昇する傾向をもち、反強磁性秩序状態における磁気モーメントが $\Gamma_1$ 基底状態から予想される値に比べて顕著な減少傾向を示すことから、典型的な磁気秩序を示す高濃度近藤物質であると考えられている。これらの物質は、非常に単純な結晶構造をもつことから実験結果の解釈が行いやすく、理論との比較も容易であると考えられる。またCeTe, CeSe, CeSの順番で格子定数が系統的に減少していくことから、CeXを研究することで結晶構造を変えずに原子間距離を大きく変化した際の電子構造および磁性の変化を系統的に研究できると期待される。このような特徴からCeXは研究の対象として魅力的な物質群である。しかし、CeXの物性研究は1970年代から始まり長い歴史を持つが、その物性には未だ不明瞭な点が多く残されていた。基礎物性においては電子比熱係数や磁気相図が明らかになっておらず、電子構造については実験報告が殆どされていなかった。近藤効果とRKKY相互作用はいずれも4f電子と伝導電子の交換相互作用に起源をもつことから、CeXの物性を理解する上で電子構造の研究が進んでいないことは重大な問題点である。CeXの物性研究が停滞している理由としては、CeXが2000℃以上にもなる高い融点を持ち、構成元素であるカルコゲンが高蒸気圧を持つために、信頼できる物性測定を行なうために必要な純良単結晶を育成できなかったことに関係すると考えられる。そこで本研究ではCeXの電子構造および磁性の詳細を明らかにすることを目的として、まずCeXおよび参照物質LaXの純良単結晶育成を行った。次に、ドハース・ファンアルフェン（dHvA）効果と角度分解光電子分光の測定からCeXおよびLaXの電子構造を詳細に調べた。さらに、純良試料を用いた物性測定からCeXの比熱および磁気相図を明らかにした。

本研究で得られた具体的な成果を以下に述べる。

### 純良単結晶育成

本研究では、高融点金属であるタングステンを成型した坩堝にCeXの原料を真空封入し、ブリッジマン法による単結晶育成をおこなった。育成された単結晶の純良性を電気抵抗、X線回折およびdHvA効果から評価し、坩堝上部から取り出した試料が良い純良性をしめすこと、またCeTeおよびLaTeにおいて、原料の仕込み組成比をCeおよびLaを数%多めにすることで純良な単結晶が育成できることを見出した。これらの結果から、CeX単結晶の品質は、Ceが結晶から抜け落ち、結晶の組成が化学量論比からずれることと強く関係すると考えられる。本研究で育成されたCeX単結晶試料の残留抵抗比はCeSで18, CeSeで31, CeTeで18であり、過去に報告されている残留抵抗比が3程度であることを考えると、これまでにない品質の純良単結晶が育成されたことを示している。また、それらの純良単結晶試料を用いることで、初めてdHvA効果を観測することが可能になった。dHvA効果の報告は希土類モノカルコゲナイドの中でも初めてのものであり、極めて大きな成果である。

### 比熱

CeXで最低温度0.8Kまでの比熱測定を行い、CeXの電子比熱係数とエントロピーを明らかにした。ただし、CeTeの電子比熱係数は比熱測定からは決定することができなかったため、dHvA効果の測定から得られたフェルミ面の体積および伝導電子の有効質量から計算した。CeXの電子比熱係数はCeSで80 mJ/mol K<sup>2</sup>, CeSeで30 mJ/mol K<sup>2</sup>, CeTeで37 mJ/mol K<sup>2</sup>程度であり、いずれも参照物質LaXの電子比熱係数と比較して顕著な増大を示すことから、CeXではフェルミ準位上に比較的大きな状態密度が存在し、重い電子状態が実現していることが明らかになった。磁気秩序転移温度で放出されるエントロピーは結晶場基底状態 $\Gamma_7$ 二重項から予想される $R\ln 2$ に近い値をもち、4f電子の基底状態がもつ自由度は近藤効果の影響を殆ど受けていないことが明らかになった。この結果は、CeXの磁気秩序状態における磁気モーメントが $\Gamma_7$ 二重項から予想される値よりも顕著な減衰を示すことと対照的であり、CeXの磁気モーメントの減少傾向を単純に近藤効果だけで考えることを見直す必要があることを示唆している。

### 磁気相図

磁化および交流帯磁率の測定からCeTeの磁気相図を作成した。その結果、CeTeは低温で少なくとも五つの磁気相が存在する複雑な磁気相図をもつことが分かった。また、CeTeの磁気相図において最も特徴的な点として、印加する磁場の増大に伴い磁気転移温度が上昇する“右上がり”の傾向をもつことが明らかになった。さらに、CeTeでは10T以上の磁場を印加しても何らかの磁気秩序状態が残っており、比較的小さな反強磁性秩序温度(2K)と比較して、異常に高い磁気転移磁場を持つことを見出した。CeTeの“右上がり”かつ転移磁場が高い磁気相図は、Ce化合物の中でも非常に特殊であり、今後の研究が必要である。

### フェルミ面

CeTe, CeSおよびLaTe, LaSでdHvA効果の観測に成功した。特にCeTeでは前述した複数の磁気相の内、常磁性相と考えられるIV相において測定を行い、主要フェルミ面の形状、伝導電子がもつ有効質量およびディングル温度を明らかにした。その結果、CeTeの主要フェルミ面の形状がブリルアンゾーンのX点に中心をもち、長軸がX点から $\Gamma$ 点方向に伸びた回転楕円体であり、LaTeの主要フェルミ面の形状と殆ど変わらないことが分かった。このことは、Ceの4f電子がフェルミ面を形成しておらず、局在的な性質を強

く持つことを示唆している。また、CeTeのIV相では4f電子と伝導電子の交換相互作用によりupスピンとdownスピンのフェルミ面が交換分裂していることを見出した。さらに、それぞれのフェルミ面がもつ伝導電子の有効質量を測定した結果、有効質量に二倍近いスピン依存性が存在することを明らかにした。

## バンド構造

CeXおよびLaXで角度分解光電子分光の測定を行い、バンド構造を実験的に決定した。その結果、CeXおよびLaXのバンド構造は各物質で良く似通った形状をもつことが明らかになった。このことは、CeXではCeの4f電子はバンド構造に殆ど影響を与えておらず、強く局在した性格を持つことを示唆しており、先に述べたdHvA効果の結果と矛盾していない。また、バンド計算の結果と実験結果を比較することで、CeXおよびLaXでは伝導電子帯がCeおよびLaの5dバンドから形成され、価電子帯がカルコゲンのpバンドから形成されていることが示された。CeXおよびLaXにおける伝導電子帯および価電子帯のエネルギー位置を相互に比較し、カルコゲンの変化に伴い伝導電子帯および価電子帯のエネルギーが系統的に変化することを見出した。一方、CeXにおいては、伝導電子帯と価電子帯の間のエネルギーギャップにCeの4f<sup>0</sup>終状態が観測された。Ceの4f<sup>0</sup>終状態の振る舞いで特徴的なのは、CeSとCeSeではほとんど波数依存性を示さないにも関わらず、CeTeにおいてのみΓ点近傍で明確な波数依存性を示す構造と波数依存性を示さない構造の二つに分裂することである。Ce化合物において4f<sup>0</sup>終状態の波数依存性が観測された例は殆どなく、CeTeの結果は非常に興味深いものである。本研究ではCeXの中でもCeTeにおいて価電子帯がCeの4f準位に最も近づくことに注目し、p-f混成バンドの形成を仮定することでCeTeの4f<sup>0</sup>終状態の形状および励起光依存性に関する実験結果が良く説明できることを示した。このことからCeTeの電子構造を考える上で、p-f混成効果を考慮することが本質的に重要であることが明らかになった。

以上に示したように、本研究の実験結果によってこれまで不明瞭であったCeXの電子構造と磁性の詳細が明らかになった。特に相補的な実験手法であるdHvA効果と角度分解光電子分光の測定から、CeXの電子構造を精密に決定したことは、大きな成果であると考えられる。さらに、CeXの物性と電子構造を総合的に比較考察することにより、CeXは、磁気モーメントとエントロピーの関係など、近藤効果とRKKY効果の競合を単純に考えるだけでは説明できない興味深い物性を持つことを明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

多くのCe化合物は、磁性を担う4*f* 電子と伝導電子との相互作用によって多彩な物性を示す。これまでの研究から、その物性発現機構について多くの知見が得られてきたが、磁気秩序を示す重い電子系と呼ばれる物質群については未だ良く理解されていない。本研究では、Ceモノカルコゲナイド (CeX) 及び参照物質のLaモノカルコゲナイド (LaX) を対象物質として、カルコゲンを変化させた系統的研究と、電子構造と物性の比較によりこの問題の解明を目的としたものである。

CeXの研究は、単結晶育成の困難さから信頼に足る報告がなかった。本研究では、まずその結晶成長過程を検討し、2000℃を越える温度と高い蒸気圧の条件下で組成を制御した単結晶育成手法を確立して、極めて純良な試料育成に成功した。これにより、電子構造の実験研究が初めて可能となり、その物性も従来の報告と著しく異なることを明らかにした。

電子構造に関しては、dHvA効果と角度分解光電子分光を相補的に活用する新しい試みを行った。その結果、初めてCeX及びLaXの精密な電子構造を決定し、カルコゲンの変化により価電子帯、伝導電子帯のエネルギーが系統的に変化すること、CeXの4*f* 電子が局在性を保つことを明らかにした。さらにCeTeでは、交換分裂した2つの伝導電子帯で有効質量の増大の割合が大きく異なることと、*p-f* 混成による4*f* 準位の構造を見出した。

比熱の測定結果からは、電子比熱係数の決定の他に、磁気秩序の崩壊に伴って放出されるエントロピーが基底状態の自由度に対応する $R\ln 2$ に近い値であることを見出した。これは、CeXの磁気秩序状態での磁気モーメントは近藤効果により小さくなったとする従来の考え方と対照的であり重要な知見である。

最後に、物性と電子構造の系統性を比較して、CeXの物性発現機構は「近藤効果とRKKY型交換相互作用の競合」により説明する従来の枠組みに単純には収まらない新奇な現象であることを示した。

これらの研究成果は、中山昌彦が自立して研究活動を行うのに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、中山昌彦提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。